

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Yamamoto et al.
Filed: Concurrently Herewith
For: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST
FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE



November 16, 2000

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of Japan
priority Application No. 329032/1999, filed November 19, 1999.

Respectfully submitted,

Melissa B. Pendleton
Registration No. 35,459

ALSTON & BIRD LLP
Post Office Drawer 34009
Charlotte, NC 28234
Tel Charlotte Office (704) 331-6000
Fax Charlotte Office (704) 334-2014

"Express Mail" Mailing Label Number EL618191810US
Date of Deposit: November 16, 2000

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States
Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR
1.10 on the date indicated above and is addressed to Box Patent Application,
Assistant Commissioner of Patents, Washington, DC 20231.

Grace R. Rippy

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: November 19, 1999

Application Number: Japanese Patent Application
No. 329032/1999

Applicant(s): SUZUKI MOTOR CORPORATION

June 2, 2000

Commissioner,
Patent Office Takahiko KONDO
(seal)

Certificate No. 2000-3042242

【書類名】 特許願

【整理番号】 S990307

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01J 37/00

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内

 【氏名】 山本 幸生

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内

 【氏名】 小長井 信寿

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内

 【氏名】 木俣 文和

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内

 【氏名】 樋口 ルリ

【特許出願人】

 【識別番号】 000002082

 【氏名又は名称】 スズキ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100060069

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 奥山 尚男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100072143

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 秋山 暢利

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014144

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9204048

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 内燃機関用排気ガス浄化触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属製担体と、該担体の表面にある酸素吸蔵物質を添加した耐熱性無機酸化物のアンダーコート層と、該アンダーコート層上にある触媒を担持した触媒担持層とを含んでなる排気ガス浄化触媒。

【請求項 2】 上記担体が、円筒状の耐熱ステンレス製パンチングメタルである請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 3】 上記酸素吸蔵物質が、酸化セリウム又はセリウムとジルコニウムの複合酸化物である請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 4】 上記耐熱性無機酸化物が、アルミナ、シリカ、ケイ酸アルミ及びアルカリ金属ケイ酸塩からなる一群から選ばれた一種以上である請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 5】 上記触媒担持層が、白金、パラジウム及びロジウムからなる一群から選ばれた一種以上の貴金属と、活性アルミナを主成分とする金属酸化物とを担持する請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の排気ガス浄化触媒を用いた排気ガス排出系を備えた自動二輪車または自動四輪車。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関用排気ガス浄化触媒に関するものであり、特に耐熱性および密着性に優れており、過酷な熱条件下においても熱劣化を抑制し、優れた浄化性能を発揮する排気ガス浄化触媒に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

自動二輪車や四輪車等では、内燃機関からの排気ガス中の一酸化炭素（CO）や炭化水素（HC）等の含有量を低減させるために、排気ガス流路中に排気ガス浄化触媒を設置している。従来の二輪車用排気ガス浄化触媒としては、耐熱性ス

ステンレス鋼からなる金属製担体上に貴金属担持触媒物質をコーティング処理した三元触媒が一般的である。

【0003】

二輪車の排気管内での排気ガス浄化温度は、触媒前部分で約400℃を示し、貴金属触媒の担持された担体部分では触媒上の化学反応により700～800℃にまで達してしまう。このため、金属製担体は熱膨張によって伸長し触媒層が剥離してしまい、十分な浄化性能が得られなくなるといった不具合が生じる。

このような不具合を解消するものとして、アルミニウムを含有したフェライト系ステンレス鋼材を高温で熱処理し、鋼材表面にアルミナのウィスカを形成したものの表面に触媒物質を付着させるもの（特開平3-157143号公報）があるが、良好なウィスカ形状を得るためには材質が制約され、また二輪車用の触媒としては高価であり実用的ではない。

この他に金属製担体の表面に耐熱性無機酸化物の被覆層を形成するもの（特開平10-5603号公報）がある。これは、触媒層の剥離は抑えられるが、700～800℃といった高温の熱条件下においては触媒物質の劣化を抑制することはできないといった不具合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、熱や振動による触媒層の剥離を最小限に抑え、触媒物質の熱劣化も抑制し、過酷な条件下において優れた浄化性能を発揮する排気ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、金属製担体と触媒担持層とを備えるものであり、担体表面に酸素吸蔵物質を添加した耐熱性無機酸化物のアンダーコート層を形成し、アンダーコート層上に触媒担持層を形成したことを特徴とする排気ガス浄化触媒に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる金属製担体は、SUS430、SUS304、SUS316、

SUS436等であって、板状、円筒状または、ハニカム形状等、種々の形状を採用し得る。好ましくは、円筒状の耐熱ステンレス製パンチングメタルであり、パンチングパイプ又はパンチングチューブと呼ばれるものを含む担体である。これにより、耐熱性が向上するとともにパンチングにより通孔が形成されるため広い表面積が得られて排ガス浄化性能が向上し、しかも排気管内における排気抵抗が小さくなるので、二輪車用として好適である。

【0007】

本発明に用いる耐熱性無機酸化物は、金属に対する密着性能に優れており、金属製担体に触媒担持層を接着する接着剤として機能し、触媒担持層が高い接着強度で担体に付着される。これにより、担体が熱膨張したり振動を受けたりしたときに剥離脱落する触媒担持層の触媒物質の量が最小限に抑えられる。また、耐熱性無機酸化物のアンダーコート層を形成すると、担体の耐熱性が向上するとともに、担体が強酸や塩化物イオンから保護されるので、耐蝕性、耐酸化性が向上し、耐久性が向上する。

なお、耐熱性無機酸化物は、自動車等内燃機関からの排ガス温度に耐える無機酸化物であればよいが、アルミナ、シリカ、ケイ酸アルミおよびアルカリ金属ケイ酸塩は、金属表面に対する密着強度が高いのでこれらのうちの一種以上のものからなるものをを用いると、高い接着強度が得られ、担体と触媒担持層との接着剤として好適に機能する。

【0008】

本発明に用いる酸素吸蔵物質は、耐熱性無機酸化物のアンダーコート層に添加されることによって触媒の耐熱性を向上させ、過酷な熱条件下においても優れた浄化性能を発揮させることができる。通常、酸素吸蔵物質のセリア (CeO_2) と貴金属のロジウム (Rh) が共存すると高温で複合体を作り、ロジウムの活性が悪くなりセリアの酸素吸蔵性能も低下してしまうが、耐熱性無機酸化物のアンダーコート層に添加したセリアはロジウムと複合体を作ることなく、優れた性能を保持することができる。特に、燃料リッチな雰囲気の中二輪車では、ロジウム、セリアともに劣化が激しいため、効果を高めることができる。

酸素吸蔵物質として、セリア (CeO_2) の替わりに、セリウムとジルコニウ

ムの複合酸化物 (Ce/Zr) O_2 等を使用しても同様の効果が得られる。セリウムとジルコニウムの複合酸化物は、セリウムとジルコニウムをモル比で 90/10 ~ 50/50 の範囲で含む水溶液から沈殿生成反応を用いて製造したものである。

【0009】

酸素吸蔵性能が向上すると、貴金属のシンタリングが抑制され、触媒性能の低下が最小限に抑えられる。さらに、ライトオフ温度（触媒が活性になる温度）を下げることができ、低温活性に優れた触媒が得られる。

また、四輪車に使用されている三元触媒は、理論空燃比付近で、最も優れた浄化性能を示す。このため、酸素吸蔵性能が向上すると、高い浄化性能が得られる空燃比の範囲を広げることができ、四輪車用の触媒としても優れた浄化性能を示す。

酸素吸蔵物質と耐熱無機酸化物との混合重量比は、5/95 ~ 20/80 の範囲であることが好ましい。

【0010】

本発明で用いる触媒担持層は、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) およびロジウム (Rh) のうちの一種類以上の貴金属と、活性アルミナを主成分とする金属酸化物とを含む構成とするのが望ましい。

白金等の貴金属の担持量は、単位面積 (1 m^2) 当たり、2 g 以上であることが好ましい。

【0011】

本発明の排ガス浄化触媒の使用例を図 1 に示す。二輪車に搭載されるエンジンの排気口に連なる排気管 1 内に、矢印の方向に流れる排ガス流路 A の上流側と下流側とに支持部材 3 a と 3 b を設け、排ガス浄化触媒 2 を取り付けられている。

図 2 には、排ガス浄化触媒 2 が、多数の通孔 4 を有する板状のパンチングメタルを円筒状に加工したものを担体として用いた例を示す。

図 3 には、触媒層を担持したパイプ触媒の断面を示す。耐熱ステンレス製担体 L 1 の上に、耐熱性無機酸化物からなるアンダーコート層 L 2 を設け、さらにその上に、触媒担持層 L 3 が設けられている。アンダーコート層 L 2 は、0.01

～0.05mmの厚さが好ましく、触媒担持層L3は、0.05～0.1mmの厚さが好ましい。この範囲外では、薄いと十分な触媒性能が得られず、厚いと触媒層が剥離するおそれがあり不都合だからである。

【0012】

本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法について述べる。

金属製担体を、酸素吸蔵物質を添加した耐熱性無機酸化物のスラリーに浸漬した後引き上げ、乾燥し、担体の表面に酸素吸蔵物質を含む耐熱性無機酸化物層（アンダーコート層）を形成する。次に、活性アルミナを主成分とするスラリーに浸漬した後引き上げ、乾燥し、活性アルミナを主成分とする触媒担持層を形成し、例えば400～500℃にて1～3時間焼成する。その後、白金、ロジウム等を含む硝酸溶液に含浸した後引き上げ、乾燥し、例えば150～250℃にて1時間焼成する。

【0013】

【実施例】

実施例1

触媒担体としてステンレス製パンチングパイプ（SUS430製で外径22mm、長さ80mm）を使用し、この担体をセリアを添加した耐熱性無機酸化物のスラリー（主成分はアルミナ）に浸漬した後引き上げ、熱風乾燥し、担体の表面にセリアを含んだアルミナのアンダーコート層を形成した。アンダーコート層を形成した処理と同様の処理によってアンダーコート層上に活性アルミナを主成分とする触媒担持層を形成し、500℃にて3時間焼成した。その後、白金（Pt）およびロジウム（Rh）を含有する硝酸溶液に浸漬した後引き上げて白金およびロジウムを含浸担持させた後200℃にて1時間焼成した。このようにして排気ガス浄化触媒Aを得た。

【0014】

比較例1

実施例1で用いたセリアを添加した耐熱性無機酸化物の代わりに、セリアを含まない耐熱性無機酸化物のみのスラリーを用いて同様の処理によりアンダーコート層を形成し、その上に実施例1と同様に触媒担持層を形成し、貴金属を含浸さ

せ、排気ガス浄化触媒Bを得た。

【0015】

評価試験1（モデルガスを用いた評価試験）

上記の触媒A（セリア有り）、B（セリア無し）について、800℃にて20時間オープンによる熱耐久処理を行い、触媒A、Bそれぞれの耐久前後における浄化性能の低下割合によって、触媒の耐熱性を評価した。

評価方法としては、モデルガス試験装置によって発生させた2ストロークエンジンの模擬ガスを触媒に通し、触媒前後のガス成分を分析することで、ガス中の規制物質である炭化水素（HC）と一酸化炭素（CO）の低減される割合（浄化率）を測定した。使用したモデルガスの組成を表1に示す。

【表1】

モデルガス合成組成

CO	O ₂	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	NO _x	H ₂	HC	N ₂
1%	1.3%	3.8%	10%	20ppm	280ppm	3500ppm	4000ppm	バランス

ガス温度：450±5℃、ガス流速：20L/min

【0016】

モデルガスの試験結果は、表2に示すように、触媒A（セリア有り）は、B（セリア無し）に比べて耐久後における浄化性能の低下が抑制されており、耐熱性に優れていた。

【表2】

モデルガス試験結果

	A（セリア有り）		B（セリア無し）	
	耐久前	耐久後	耐久前	耐久後
CO浄化率	25.6%	21.0%	25.2%	16.7%
HC浄化率	20.3%	16.4%	19.9%	11.7%

耐久条件：800℃×20hrオープン耐久

【0017】

評価試験2（実機排気ガスを用いた評価試験）

評価試験1と同様に触媒A、Bの熱耐久処理を行い、耐久前後における浄化率を測定した。ただし、評価ガスとして4ストロークエンジンの実排気ガスを使用

して、評価を行った。

試験条件

エンジン：4ストローク、排気量1.6リットル

排気ガス温度：460℃、 $SV = 77000 \text{ h}^{-1}$ 、 $A/F = 14.6 \pm 0.5$

【0018】

実機排気ガス試験結果を、表3に示した。4ストロークエンジン排気ガスにおいても評価試験1と同様、触媒AはBに比べて耐熱性に優れていた。

【表3】

実機排気ガス試験結果

	A（セリア有り）		B（セリア無し）	
	耐久前	耐久後	耐久前	耐久後
CO浄化率	20.9%	13.4%	21.2%	10.9%
HC浄化率	18.1%	11.7%	17.8%	9.6%

耐久条件：800℃×20hr オフ耐久

【0019】

評価試験3（ライトオフ試験）

評価試験2と同じ4ストロークエンジンの実排気ガスによって、ライトオフ温度（触媒が活性になる温度）の測定を行った。ライトオフテストは、エンジンと触媒との間に設けた熱交換器によって排ガス温度を上昇させ、触媒の浄化性能を測定する。触媒が活性になる温度をライトオフ温度とした。流速、 A/F は、評価試験2と同じである。

【0020】

ライトオフ試験結果を表4に示す。熱耐久処理前では、触媒A、Bともにライトオフ温度は同じであったが、耐久処理後では、A（セリア有り）のほうがB（セリア無し）よりも約15℃低い温度で活性になり、ライトオフ性能にも優れていた。

【表 4】

ライトオフテスト結果（ライトオフ温度）

	A（セリア有り）		B（セリア無し）	
	耐久前	耐久後	耐久前	耐久後
CO浄化率評価	345℃	420℃	345℃	435℃
HC浄化率評価	350℃	430℃	350℃	446℃

耐久条件：800℃×20hr オフ耐久

【0 0 2 1】

【発明の効果】

二輪や四輪の排気ガス浄化触媒において、金属製担体の場合、熱膨張や、振動などによって触媒層が剥離することがあり、密着性を向上させるものとして、アンダーコート層として耐熱性無機酸化物を被覆するもの（特開平 1 0 - 5 6 0 3 号公報）がある。これは、触媒層の剥離は抑制できるが、耐久後の浄化性能の低下は抑制できない。

本発明では、アンダーコート層の耐熱性無機酸化物に、酸素吸蔵物質（セリアまたはセリウムとジルコニウムの複合酸化物）を添加した。これにより、優れた密着性は維持したまま、耐久後の浄化性能の低下も抑制することができた。これは、従来の触媒では、酸化セリウムと触媒貴金属のロジウムとが複合体を作り、浄化性能が低下するのに対して本特許の触媒は、アンダーコート層の酸化セリウムが耐久後も高い酸素吸蔵性能を維持していたからである。

【0 0 2 2】

本発明では、耐熱性無機酸化物のアンダーコート層を形成することによって、金属製担体と触媒担持層との密着性を向上し、金属製担体の熱膨張や振動などによる触媒物質の剥離が最小限に抑えられる。

また、酸素吸蔵物質を耐熱性無機酸化物のアンダーコート層に添加することによって、酸素吸蔵物質と貴金属が複合体を作ること防止し、酸素吸蔵性能の低下と貴金属の劣化を抑制することができる。また、酸素吸蔵性能が向上すると貴金属のシンタリングを抑制し、低温活性に優れた触媒が得られる。

さらに、四輪車に使用されている三元触媒は理論空燃比付近で最も優れた浄化性能を示すため、酸素吸蔵性能が向上することで高い浄化性能が得られる空燃比

の範囲を広げることができ、優れた浄化性能が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

排気管内に設置された排気ガス浄化触媒を示す図である。

【図 2】

パンチングパイプ形状の排気ガス浄化触媒を示す図である。

【図 3】

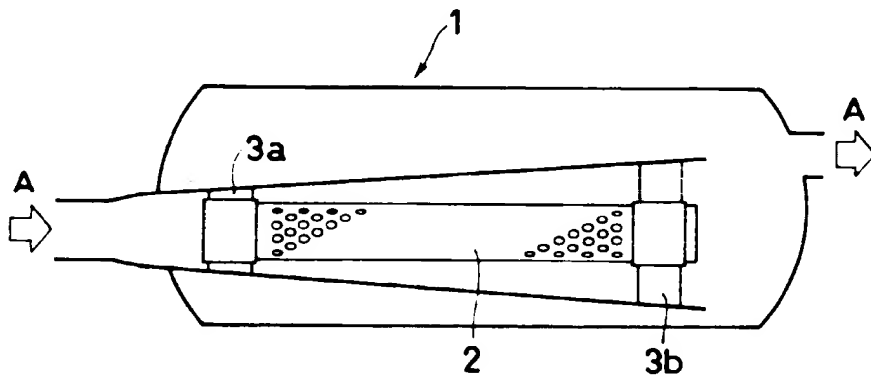
触媒層を担持したパイプ触媒の断面図である。

【符号の説明】

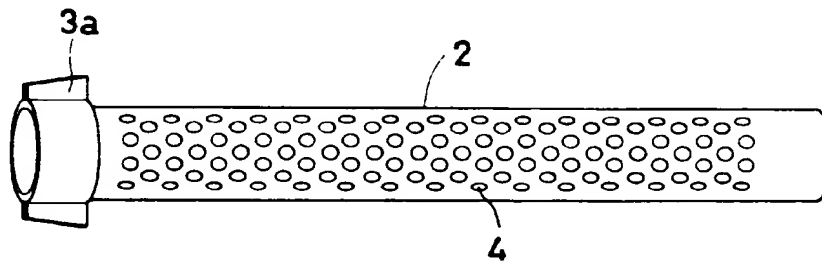
- 1 排気管
- 2 排気ガス浄化触媒
- 3 a 支持部材
- 3 b 支持部材
- 4 通孔
- L 1 耐熱ステンレス製担体
- L 2 アンダーコート層
- L 3 触媒担持層
- A 排気ガス流路

【書類名】 図面

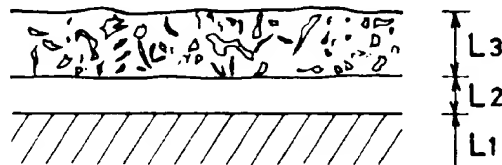
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱や振動による触媒層の剥離を最小限に抑え、触媒物質の熱劣化も抑制し、過酷な条件下において優れた浄化性能を発揮する排気ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 金属製担体の表面に酸素吸蔵物質を添加した耐熱性無機酸化物のアンダーコート層を形成し、アンダーコート層上に触媒担持層を形成したことを特徴とする排気ガス浄化触媒に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第329032号
受付番号	59901131144
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年11月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年11月19日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002082]

1. 変更年月日	1991年 4月27日
[変更理由]	住所変更
住 所	静岡県浜松市高塚町300番地
氏 名	スズキ株式会社

US 0971458604P1



Creation date: 20-08-2003
Indexing Officer: YINGILA - YOTAKA INGILA
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 09714586

Legal Date: 20-08-2003

No.	Doccode	Number of pages
1	ECBOX	1

Total number of pages: 1

Remarks:

Order of re-scan issued on